

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-306858

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/12
H01G 9/025
H01M 10/40

(21)Application number : 10-124200

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 17.04.1998

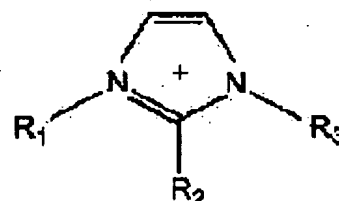
(72)Inventor : ONO HIROYUKI
ITO KAORI
KURIHARA MASAHIRO
MARUYAMA SATORU
FURUBAYASHI MAKOTO
OE KAZUhide

(54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ELECTRICALLY DOUBLE LAYER CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte of high reliability and safety and satisfactory conductivity, without changing the process of a gel electrolyte by having an imidazolium salt and a lithium salt included in the matrix of a fluorine polymer compound.

SOLUTION: An imidazolium salt represented by the formula and a lithium salt are included in the matrix of a fluorine polymer compound. In the formula, R₁, R₂ and R₃ each represents an alkyl group or H, A⁻ represents one of (RSO₂)₃C⁻, (RSO₂)₂N⁻, RSO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ASF₆⁻, and ClO₄⁻, and R represents a 1-3C perfluoroalkyl group. The lithium salt consists of at least one of LiC(RSO₃)₃, LiN(RSO₂)₂, LiRSO₃ (R is a 1-3C perfluoroalkyl group), LiBF₄, LiPF₆, LiASF₆ and LiClO₄. As the fluorine polymer compound, a homopolymer or copolymer of vinylidene fluoride is preferably used. The mixing ratio of imidazolium salt to lithium salt is preferably set to 10:1 to 1:2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3587982

[Date of registration] 20.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-19208

JP-A-11-306858

published on November 5, 1999

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-306858

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

H 0 1 G 9/025

H 0 1 M 10/40

B

H 0 1 M 10/40

H 0 1 G 9/00

3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-124200

(22) 出願日 平成10年(1998)4月17日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 大野 弘幸

東京都江戸川区一之江町3002 ライオンズ

ガーデン一之江314

(72) 発明者 伊藤 香織

神奈川県横浜市西区戸部町7-241

(72) 発明者 栗原 雅人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタ

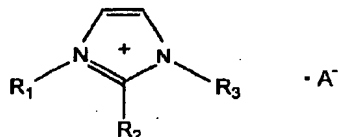
(57) 【要約】

【課題】 従来のゲル電解質の工程を変えることなく、より信頼性、安全性の高い、導電率のよい高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 本発明の高分子固体電解質は、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記の一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有する。

【化10】

一般式 I



一般式(1)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表し、 A^- は $(\text{RSO}_2)^-$ 、 C^- 、 $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかを表し、 R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在す

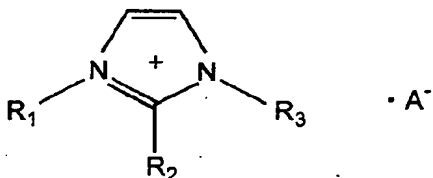
るときには互いに同一でも異なってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記の一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有する高分子固体電解質。

【化1】

一般式I



(一般式(1)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表し、

A^- は $(\text{RSO}_2)_2\text{C}^-$ 、 $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかを表し、

R は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 前記リチウム塩が $\text{LiC}(\text{RSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{RSO}_2)_2$ 、 LiRSO_3 、

(R は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。)

LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 および LiClO_4 のいずれか一種以上である請求項1の高分子固体電解質。

【請求項3】 前記フッ素系高分子化合物がフッ化ビニリデンの単独重合体または共重合体である請求項1または2の高分子固体電解質。

【請求項4】 前記イミダゾリウム塩と前記リチウム塩との混合比率が、モル比で、10:1～1:2である請求項1～3のいずれかの高分子固体電解質。

【請求項5】 前記フッ素系高分子化合物が微多孔膜化したものである請求項1～4のいずれかの高分子固体電解質。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの高分子固体電解質を有するリチウム二次電池。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかの高分子固体電解質を有する電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】現在、様々な形の電池が、エレクトロニクスの分野から自動車用途、あるいは電力貯蔵を意図した大型電池まで広く利用されている。

【0003】通常、このような電池の電解質には液体が用いられているが、電解質を固体状にできれば、液漏れの防止やシート構造化が可能となる。このため、固体電解質を利用する電池は、次世代タイプの電池として注目を集めている。特に、現在、ノート型パソコン、携帯電話等での利用が急速に広まっているリチウムイオン二次電池等をシート化あるいは積層小型化することができれば、さらに応用範囲が広がるものと期待されている。

【0004】こうした固体状の電解質を用いる場合、セラミックス材料、高分子材料、あるいは、それらを複合化した材料が提案されている。中でも、高分子電解質と電解液等とを用い、可塑化したゲル電解質は、液体系の高導電率と高分子系のプラスチック性とを兼ね備えており、電解質開発の上で有望視されている。

【0005】ゲル状の高分子固体電解質を電池に利用した例は既に開示されており、米国特許第5,296,318号明細書、同第5,418,091号明細書等により実用的な系も提示されている。

【0006】このようなゲル状の高分子固体電解質(以下、「ゲル電解質」と呼ぶ)は、導電率が液体のそれに近く、 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ レベルの値を示すものもある。

【0007】例えば、米国特許第5,296,318号明細書には、フッ化ビニリデン(VDF)と8～25重量%の6フッ化プロピレン(HFP)の共重合体[P(VDF-HFP)]に、リチウム塩が溶解した溶液が20～70重量%含まれているゲル電解質が開示されている。このゲル電解質の導電率は $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ に達する。

【0008】しかしながら、このようなゲル電解質は、溶液系と同様の電解液を含有しているため、漏液、揮発といった問題が内在しており、信頼性に欠ける。また、溶液系ほどではないにせよ、同様の引火性の成分を含有しているため、安全性にも問題がある。

【0009】また、電解質として、常温溶融塩を高分子化合物で固体化させた高分子化合物複合体が提案されている。

【0010】例えば、常温溶融塩として知られているN-ブチルピリジニウムハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの錯体を高分子化合物で固定化したものが提案されている(渡辺ら、J.C.S.Chem.Comm., 929, 1993)。しかし、ハロゲン化アルミニウムでは腐食の問題があり、リチウム二次電池に使用するには不適である。また、安定性にも問題がある。

【0011】特開平8-245828号公報には、有機カルボン酸の脂肪酸族四級アンモニウム塩とリチウム塩との混合物から成る常温溶融塩を高分子化合物で固体化させた高分子化合物複合体が開示されている。しかし、かかる材料に関しても、引火性の成分を含有しているため、安全性にも問題がある。さらには、イオン伝導率が $10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下で、実用化するためには低すぎる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のゲル電解質の工程を変えることなく、より信頼性、安全性の高い、導電率のよい高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前述のような背景を踏まえ、本発明者らは、常温溶融塩の種類、実用化手段を検討した結果、イミダゾリウム塩を用いた溶融塩フッ素系微多孔膜を用いることにより、溶融塩を固定化させた電解質材料が作製できることを見いだした。

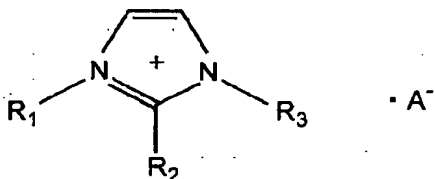
【0014】すなわち、上記の目的は、下記の本発明により達成される。

(1) フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記の一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有する高分子固体電解質。

【0015】

【化2】

一般式I



【0016】(一般式(I))において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表し、 A^- は $(RSO_2)_2C^-$ 、 $(RSO_2)_2N^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかを表し、 R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。

(2) 前記リチウム塩が $LiC(RSO_2)_2$ 、 $LiN(RSO_2)_2$ 、 $LiRSO_3$ 、(R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。) $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ および $LiClO_4$ のいずれか一種以上である上記(1)の高分子固体電解質。

(3) 前記フッ素系高分子化合物がフッ化ビニリデンの単独重合体または共重合体である上記(1)または(2)の高分子固体電解質。

(4) 前記イミダゾリウム塩と前記リチウム塩との混合比が、モル比で、10:1~1:2である上記

(1)~(3)のいずれかの高分子固体電解質。

(5) 前記フッ素系高分子化合物が微多孔膜化したものである上記(1)~(4)のいずれかの高分子固体電解質。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかの高分子固体電解質を有するリチウム二次電池。

(7) 上記(1)~(5)のいずれかの高分子固体電解質を有する電気二重層キャパシタ。

【0017】

【作用】本発明の高分子固体電解質は、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、イミダゾリウム塩とリチウム塩とから成る常温溶融塩を含有する。

【0018】この高分子固体電解質は、従来の電解液、つまり、有機溶媒を含まないので、漏液、揮発といった問題がなく、信頼性、耐久性が高い。また、従来の常温溶融塩の成分として知られているハロゲン化アルミニウムのような腐食の問題もない。

【0019】しかも、引火性の成分を含有していない上に、このイミダゾリウム塩を用いる溶融塩は、他の化合物と比べて安定である。従って、電解質は不燃性であり、安全性が高い。

【0020】さらには、本発明の高分子固体電解質の導電率は、 $10^{-4} \sim 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ で、従来のゲル電解質と同等であり、液体のそれに近いものが得られる。

【0021】なお、本発明者らは、イミダゾリウム誘導体のポリマーとリチウム塩(リチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイミド))との混合物を電解質に用いることを既に提案している(1997年10月、高分子討論会)。しかし、この電解質は、現時点では、イオン伝導度が $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 程度以下であり、今後実用に供するために、薄層フィルム化、あるいは更なる伝導度の向上が課題として残されている。

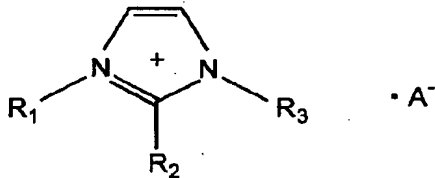
【0022】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質は、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、下記の一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有する。

【0023】

【化3】

一般式I



【0024】一般式(1)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表し、 A^- は $(RSO_2)_2C^-$ 、 $(RSO_2)_2N^-$ 、 RSO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかを表す。 R は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表し、 R が複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。

【0025】イミダゾリウム溶融塩は、フッ素系高分子化合物に非常によく含浸できる。そのため、従来から行われてきたゲル電解質の工程を変えることなく、従来の

電解液を含まない、信頼性の高い、より安全な電池を作製することができる。また、このイミダゾリウム塩を用いる熔融塩は、他の化合物と比べて安定である。従って、電解質としても不燃性であり、安全性が高い。

【0026】まず、本発明に用いるイミダゾリウム塩について説明する。

【0027】一般式(1)において、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基または水素原子を表す。アルキル基は総炭素数1～5のものが好ましく、特に総炭素数1～3のもの、さらにはメチル基、エチル基が好ましい。アルキル基は、直鎖状であっても分枝を有するものであってもよい。

【0028】 $R_1 \sim R_3$ は少なくとも一つがアルキル基であることが好ましい。特に、 R_1 と R_2 がアルキル基であり、 R_3 は水素原子であることが好ましい。 $R_1 \sim R_3$ *

*は同一でも異なるものでもよい。

【0029】 A^- は $(RSO_2)_3C^-$ 、 $(RSO_2)_2N^-$ 、 RSO_2^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および ClO_4^- のいずれかである。 R は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。 R は、パーフルオロメチル基が好ましい。 R が複数存在するときには互いに同一でも異なっているもよい。

【0030】 A^- としては、特に、 $(CF_3SO_2)_3N^-$ が特に好ましい。

10 【0031】以下に、一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、化4、化5、化6、化7は、化3の一般式(1)の表示を用いて表している。

【0032】

【化4】

No.	R_1	R_2	R_3	A^-
1	$-C_2H_5$	$-H$	$-CH_3$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
2	$-CH_3$	$-H$	$-CH_3$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
3	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
4	$-CH_3$	$-CH_3$	$n-C_3H_7$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
5	$-C_2H_5$	$-H$	$-C_2H_5$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
6	$-CH_3$	$-H$	$-H$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
7	$-CH_3$	$-CH_3$	$-H$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
8	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-H$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
9	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$-H$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
10	$-C_2H_5$	$-CH_3$	$-H$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
11	$-H$	$-CH_3$	$-H$	$(CF_3SO_2)_3C^-$
12	$-CH_3$	$-H$	$n-C_3H_7$	$(CF_3SO_2)_3C^-$

【0033】

【化5】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	A
13	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
14	-CH ₃	-H	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
15	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
16	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
17	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
18	-CH ₃	-H	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
19	-CH ₃	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
20	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
21	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
22	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
23	-H	-CH ₃	-H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
24	-CH ₃	-H	n-C ₃ H ₇	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻

【0034】

* * 【化6】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	A
25	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
26	-CH ₃	-H	-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
27	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
28	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	CF ₃ SO ₃ ⁻
29	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	CF ₃ SO ₃ ⁻
30	-CH ₃	-H	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
31	-CH ₃	-CH ₃	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
32	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
33	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
34	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
35	-H	-CH ₃	-H	CF ₃ SO ₃ ⁻
36	-CH ₃	-H	n-C ₃ H ₇	CF ₃ SO ₃ ⁻

【0035】

【化7】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	A'
37	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	BF ₄ ⁻
38	-CH ₃	-H	-CH ₃	BF ₄ ⁻
39	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	BF ₄ ⁻
40	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	BF ₄ ⁻
41	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	BF ₄ ⁻
42	-CH ₃	-H	-H	BF ₄ ⁻
43	-CH ₃	-CH ₃	-H	BF ₄ ⁻
44	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	BF ₄ ⁻
45	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	BF ₄ ⁻
46	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	BF ₄ ⁻
47	-H	-CH ₃	-H	BF ₄ ⁻
48	-CH ₃	-H	n-C ₃ H ₇	BF ₄ ⁻

【0036】R₁とR₂とが異なる、いわゆる非対称型のイミダゾリウム塩が、容易に熔融塩を合成できるので、
好ましい。

【0037】イミダゾリウム塩は、J.S.Wilkes et al., J.Chem.Soc., Chem. Commun., 965, 1992, V.R.Koch et al., J.Electrochem.Soc., 142, L116, 1995, V.R.Koch et al., J.Electrochem.Soc., 143, 798, 1996 等に準じて合成すればよい。

【0038】本発明の高分子固体電解質は、フッ素系高分子化合物のマトリクス中に、上記のイミダゾリウム塩とともに、リチウム塩を含有する。

【0039】リチウム塩は、LiC(RSO₂)₃、LiN(RSO₂)₂、LiR₂SO₃、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆およびLiClO₄を用いることが好ましい。Rは炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。Rは、パーフルオロメチル基が好ましい。Rが複数存在するときには互いに同一でも異なってもよい。

【0040】リチウム塩としては、特に、LiN(CF₃SO₂)₂が好ましい。

【0041】リチウム塩は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、その混合比は任意である。

【0042】イミダゾリウム塩とリチウム塩との混合比率は、モル比で、10:1～1:2、特に4:1～1:1であることが好ましい。これよりもイミダゾリウム塩が多いと、融点が高くなり実用に供しなくなってくる。これよりもリチウム塩が少ないと、リチウムイオン伝導度が低下し、やはり実用に供しなくなってくる。

【0043】本発明の高分子固体電解質は、イミダゾリウム塩とリチウム塩とをフッ素系高分子化合物に含浸させたものである。

【0044】フッ素系高分子化合物は、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン(CTFE)共重合体[P(VDF-CTFE)]、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム[P(VDF-TFE-HFP)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等が好ましい。これらフッ化ビニリデン(VDF)系ポリマーは、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上のものが好ましい。これらのうちでは、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P(VDF-CTFE)]が特に好ましい。共重合体とすることにより、結晶性が低くなって、常温熔融塩を含浸しやすくなり、また、これを保持しやすくなる。

【0045】VDF-CTFE共重合体は、例えばセントラル硝子(株)から商品名「セラルソフト(G150, G180)」として、日本ソルベイ(株)から商品名「ソレフ31508」等として市販されている。また、VDF-HFP共重合体は、エルファトケム社から商品名「KynarFlex2750(VDF:HFP=85:15wt%)」、「KynarFlex2801(VDF:HFP=90:10wt%)」等として、日本ソルベイ(株)から商品名「ソレフ11008」、「ソレフ11010」、「ソレフ21508」、「ソレフ21510」等として市販されている。

【0046】次に、ゲル電解質の具体的な作製方法を述べる。製造は、通常、Ar等の不活性ガス雰囲気中で行う。

【0047】まず、高分子化合物を溶媒に溶解させる。このときの溶媒は高分子が溶解可能な各種溶媒から適宜選択すればよく、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル等を用いることが好ましい。溶媒に対する高分子の濃度は5~40重量%が好ましい。溶解方法は、室温または100℃以下に加熱しながら攪拌することが好ましい。

【0048】そして、この高分子溶液に常温溶融塩を添加する。イミダゾリウム塩とリチウム塩とから成る常温溶融塩の含有量は、重量比で、高分子：常温溶融塩=50：50~20：80が好ましい。

【0049】高分子溶液と常温溶融塩との混合溶液（「ゲル電解質溶液」と呼ぶことにする）を基体上に塗布する。この基体は平滑なものなら何でもよい。例えば、ポリエステルフィルム、ガラス、ポリテトラフルオロエチレンフィルム等が挙げられる。ゲル電解質溶液を基体に塗布するための手段は特に限定されず、基体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0050】そして、高分子を溶解したときの溶媒を蒸発させて、ゲル電解質のフィルムが得られる。溶媒を蒸発させるときの温度は室温でもよいが、加熱してもよい。

【0051】なお、常温溶融塩は上述のようにゲル電解質溶液作製時に混合しておいてもよいが、あらかじめ常温溶融塩を含まないフィルムを作製後、常温溶融塩を含浸させてもよい。

【0052】また、フィルム強度、膨潤性を増すため、ゲル電解質には、シリカ、アルミナ等の充填剤（フィラー）を添加してもよい。加える充填剤の材質、粒度、形状、充填量に特に制限はないが、固体電解質のイオン伝導度は充填量とともに低下するので、充填量を30wt%以下にすることが好ましい。

【0053】高分子化合物は、公知の方法で微多孔膜化することが好ましい。例えば、米国特許第5,418,091号明細書に記載されている、高分子溶液に可塑剤を加え、これを基材に塗布後、溶媒を揮発させて微多孔膜化させる方法を用いてもよい。あるいは、膨潤性のある高分子フィルムを用い、常温溶融塩を含浸させて微多孔膜化してもよい。他にも、海島型の相分離を示すポリマーブレンドを用いたり、針で穴をあけたり、電子線を当てたりする方法がある。

【0054】高分子微多孔膜の細孔径は0.005~5μm、特に0.01~0.5μmが好ましい。また、気孔率が20~90%、特に35~70%の範囲にある膜が実用上好ましい。

【0055】本発明の高分子固体電解質の厚さは、通常、5~200μmとする。

【0056】このようにして得られる本発明の高分子固体電解質の導電率は、 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、従来のゲル電解質と同等であり、液体のそれに近い。

【0057】本発明のゲル電解質を使用したリチウム二次電池の構造は特に限定されないが、積層型電池や円筒型電池等に適用される。

【0058】また、ゲル電解質と組み合わせる電極は、好ましくは電極活物質とゲル電解質、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0059】負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得ることができる。

【0060】電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でも黒鉛が好ましく、その平均粒子径は1~30μm、特に5~25μmであることが好ましい。

【0061】リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_6 などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は1~40μm程度であることが好ましい。

【0062】電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0063】電極組成は、正極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質=30~90：3~10：10~70の範囲が好ましく、負極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質=30~90：0~10：10~70の範囲が好ましい。

【0064】本発明では、上記負極活物質および/または正極活物質、好ましくは両活物質を、好ましくは上述したゲル電解質中に混合して集電体表面に接着させる。

【0065】電極の製造は、まず、活物質と必要に応じて導電助剤を、ゲル電解質溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0066】そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマ

スク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0067】集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は金属箔、金属メッシュなどが、通常、使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、本発明のゲル電解質の場合は金属箔でも十分接触抵抗が小さくなる。

【0068】そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、50～400 μ m程度とすることが好ましい。

【0069】このように、電極にもゲル電解質と同一のゲル電解質を含有させることにより、ゲル電解質との密着性が向上し、内部抵抗が減少する。なお、負極活物質にリチウム金属、リチウム合金を用いる場合には、負極活物質とゲル電解質との組成物を用いなくてもよい。

【0070】さらに、本発明の高分子固体電解質、電極は、電気二重層キャパシタにも有効である。

【0071】分極性電極に用いられる集電体は、導電性ブチルゴム等の導電性ゴムなどであってよく、またアルミニウム、ニッケル等の金属の溶射によって形成してもよく、上記電極層の片面に金属メッシュを付設してもよい。

【0072】電気二重層キャパシタには、上記のような分極性電極と、ゲル電解質とを組み合わせる。

10

*【0073】絶縁性ガスケットとしては、ポリプロピレン、ブチルゴム等の絶縁体を用いればよい。

【0074】本発明のゲル電解質が使用される電気二重層キャパシタの構造は特に限定されないが、通常、一對の分極性電極がゲル電解質を介して配置されており、分極性電極およびゲル電解質の周辺部には絶縁性ガスケットが配置されている。このような電気二重層キャパシタはコイン型、ペーパー型、積層型等と称されるいずれのものであってもよい。

【0075】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0076】<実施例1>アルゴングローブボックス中においてすべての操作を行った。

【0077】ゲル電解質には以下のものを用いた。

【0078】高分子マトリクス

PVDF Kynar 2801 (エルフ・アトケム社製)

(ポリフッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンの共重合体)

20 常温溶融塩 (ILと略す)

下記の1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(DMIIIm)とLiN(CF₃SO₂)₂との混合物

DMIIIm:LiN(CF₃SO₂)₂=2:1 (モル比)

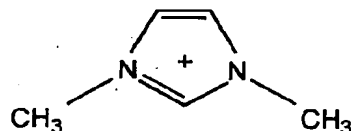
溶媒

アセトン (Acと略す)

【0079】

【化8】

*30



$\cdot (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$

(DMIIIm)

【0080】PDVFは、可塑剤にDBP(ジブチルフタレート)を用いて微多孔膜化して用いた。

【0081】上記各成分を、重量比で、PVDF:I L:Ac=3:7:20となるように秤量し、室温で混合して溶解し、ゲル電解質溶液を調整した。

【0082】このゲル電解質溶液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムにギャップ0.8mmのアブリケーターで幅50mmに塗布した。そして、室温から50℃の範囲でアセトンを蒸発させ、ゲル電解質シートを

40

得た。

【0083】このゲル電解質の25℃における導電率を測定した。導電率の測定は、交流インピーダンス測定法を用いた。測定は、電解質を直径15mmに切り抜き、直径20mmの円形のSUS304製の電極で挟んで測定した。その結果を表1に示す。

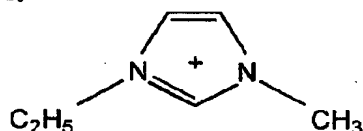
【0084】

【表1】

15		16	
高分子		常温熔融塩	導電率 (mS/cm)
実施例1	PVDF	DMIIIm+LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.68
実施例2	PVDF	EMIIIm+LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.41
実施例3	熱可塑性フッ素樹脂	DMIIIm+LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.75
実施例4	熱可塑性フッ素樹脂	EMIIIm+LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.53
実施例5	PVDF	DMIIIm+LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.61
実施例6	PVDF	EMIIIm+LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.36

【0085】正極活物質としてLiCoO₂を、導電助剤としてアセチレンブラックを用いた。これらを、上記ゲル電解質溶液に対し、重量比で、ゲル電解質溶液：LiCoO₂：アセチレンブラック＝2：7.5：1.2となるように秤量し、室温でゲル電解質溶液に正極活物質と導電助剤とを分散・混合して正極用スラリーとした。得られたスラリーをドクターブレード法により塗膜化して乾燥し、正極とした。この電極の膜厚は0.15mmであった。

【0086】また、負極活物質として黒鉛を用いた。これを、上記ゲル電解質溶液に対し、重量比で、ゲル電解質溶液：黒鉛＝2：1となるように秤量し、室温でゲル電解質溶液に負極活物質を分散・混合して負極用スラリーとした。得られたスラリーをドクターブレード法により塗膜化して乾燥し、負極とした。この電極の膜厚は0.15mmであった。



【0091】得られたゲル電解質の導電率を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0092】また、得られた電池の充放電特性を実施例1と同様に測定した。この電池の容量は97mAhであった。

【0093】＜実施例3＞高分子マトリクスに、熱可塑性フッ素樹脂を用いた他は、実施例1と同様にしてゲル電解質およびこのゲル電解質を用いたリチウム二次電池を作製した。この熱可塑性フッ素樹脂としては、具体的には、商品名 セフラルソフト（セントラル硝子社製：主鎖がフッ化ビニリデンと塩化フッ化エチレンの共重合体からなり、側鎖がポリフッ化ビニリデンからなる構造のもの）を用いた。

【0094】得られたゲル電解質の導電率を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

*【0087】このようにして得られたゲル電解質、正極および負極を所定のサイズに切断して、各シートを積層し、周囲をポリオレフィン系のホットメルト接着剤等でシールしてリチウム二次電池を作製した。

【0088】この電池の充放電特性を測定した。測定に際しては、定電流定電圧で充放電を行った。測定の結果、この電池の容量は102mAhであった。

【0089】＜実施例2＞常温熔融塩に、下記の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（EMIIIm）とLiN(CF₃SO₂)₂との混合物（EMIIIm：LiN(CF₃SO₂)₂＝2：1（モル比））を用いた他は、実施例1と同様にしてゲル電解質およびこのゲル電解質を用いたリチウム二次電池を作製した。

【0090】

*30 【化9】



【0095】＜実施例4＞高分子マトリクスに、熱可塑性フッ素樹脂を用いた他は、実施例2と同様にしてゲル電解質およびこのゲル電解質を用いたリチウム二次電池を作製した。この熱可塑性フッ素樹脂としては、具体的には、商品名 セフラルソフト（セントラル硝子社製：主鎖がフッ化ビニリデンと塩化フッ化エチレンの共重合体からなり、側鎖がポリフッ化ビニリデンからなる構造のもの）を用いた。

【0096】得られたゲル電解質の導電率を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0097】＜実施例5＞実施例1と同一条件で、微多孔膜化していないPVDFとアセトンとで電解質を作製し、正極、負極を積層した後で熔融塩を含浸させて、高分子化合物をゲル化して、ゲル電解質およびこのゲル電解質を用いたリチウム二次電池を作製した。

【0098】得られたゲル電解質の導電率を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0099】＜実施例6＞実施例2と同一条件で、微多孔膜化していないPVDFとアセトンとで電解質を作製し、正極、負極を積層した後で熔融塩を含浸させて、高分子化合物をゲル化して、ゲル電解質およびこのゲル電解質を用いたリチウム二次電池を作製した。

【0100】得られたゲル電解質の導電率を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0101】本発明のゲル電解質の導電率は、通常の電解液、例えば1M LiPF₆/EC（エチレンカーボネート）+PC（プロピレンカーボネート）（体積比1：1）の導電率（6.56mS・cm⁻¹）よりも若干劣る ＊

＊が、従来のゲル電解質と同等であった。また、実施例5、6のようにして電池を作製しても、高い導電率が保たれ、電解質は機能した。

【0102】また、本発明のゲル電解質を用いた電池は、従来のゲル電解質を用いた電池と同様の充放電特性を得ることができた。

【0103】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、従来のゲル電解質の工程を変えることなく、より信頼性、安全性の高い、導電率のよい高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池と電気二重層キャパシタを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 哲
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 古林 眞
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 大江 一英
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内